

高精度・高品質Si 気相エピタキシャル成長

著者	鈴木 譽也
号	1031
発行年	1988
URL	http://hdl.handle.net/10097/11964

氏 名	鈴 木 馨 也
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	平成元年1月11日
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第2項
最 終 学 歴	昭和39年3月 東北大学理学部物理学科卒業
学 位 論 文 題 目	高精度・高品質Si気相エピタキシャル成長
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 西澤 潤一 東北大学教授 小野 昭一 東北大学教授 水野 皓司

論 文 内 容 要 旨

本論文は、シリコン（Si）単結晶膜の気相エピタキシャル（Epi:Epitaxial）成長における高精度化、高品質化技術についての研究結果を纏めたものである。現在、Siを用いた半導体工業では、Si単結晶基板（ウェハ）上に、種々の厚みと電気抵抗率（ドナーまたはアクセプタ不純物濃度）を有する単結晶層を、四塩化シリコン（ SiCl_4 ）などのSi塩化物ガスの水素還元反応を利用してエピタキシャル成長させるプロセスが、トランジスタやサイリスタ等の個別素子あるいはバイポーラ集積回路素子、MOS集積回路素子、電荷結合素子など多くの素子の製造に適用されている。このように、Si気相エピタキシャル成長の応用範囲が拡大するにつれて、その結晶成長技術への要求も増々高度なものとなってきている。

その第一は、高耐圧の電力用素子では、その耐電圧を実現するために基本的に非常に高抵抗率（すなわち、ドナーやアクセプタ不純物濃度が非常に少なく高純度）で高い結晶品質の成長層が必要とされることである。そのためには、ドナーやアクセプタ不純物濃度がおよそ $1 \sim 2 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 以下の高純度成長技術が課題となるが、その結晶純度に対する各種成長要因の影響やその制御法を系統的に検討した研究はみられない。また、このような高純度成長層中の酸素、炭素不純物の含有量や素子としての電気的特性についても十分評価されているとは云えない。

その第二は、適用素子の高性能化、高集積化に伴って、その精密な素子構造の実現に対応するためにも、また、エピタキシャル結晶の製造コストの低減、生産歩留りやスループット（製造能力）の向上といったプロセス上の要請に対応するためにも、成長層の厚さあるいは抵抗率（不純物濃度）の制御精度や均一性の向上に対する要求が増々厳しいものとなっていることである。この場合、成

長ロット間の再現精度の向上と成長ロット内（またはウェハ内）の均一性の向上の両方の課題を検討せねばならない。前者に対しては、成長炉に供給する原料ガス（Si原料ガスと不純物ドーピングガス）の流量ばかりでなく濃度そのものをインプロセスでモニタし自動制御することが必要と考えられるが、特に高純度を必要とするドーピングガスのモニタに好適な方法がなく、また、実際にガス濃度をインプロセス・モニタし自動制御した例も報告されていない。後者の課題に対しては、成長炉内のガス状態や反応状態を直接制御する技術が必要となる。炉内のガス状態や成長反応機構に関しては、ガス流の解析や化学平衡論的考察によってある程度理解が進んだが、実際の成長は平衡状態ではなく、この意味で、炉内状態のin-situ計測に基づく成長反応機構の解明が必要である。しかし、この種の研究も未だ十分とは云えない。特に実際の量産装置の炉内状態についての研究例は殆どない。したがって、成長炉内のガス状態を直接調節制御することによって高精度、均一成長を試みた例は未だない。

本論文では、上記の課題について検討し、半導体素子製造プロセスとしてのSi気相エピタキシャル成長の高品質化、高精度化を図ることを目的としている。本論文は6章からなり、第1章は緒論、第6章は結論で、その主論文は4章からなり、その概要は以下の通りである。

第2章では、主として高耐圧電力用素子への適用を狙った結晶品質の優れた“高純度、高抵抗エピタキシャル成長技術”について述べている。そのため、先ず、高不純物濃度（低抵抗率）基板結晶上への高純度エピタキシャル成長技術、高抵抗率ドーピング技術について検討した。そしてエピタキシャル成長層の純度を低下させる要因としては、①成長用Si原料の蒸発濃縮による純度低下（n型汚染）、②高不純物濃度基板の裏面からのout diffusionによるautodoping、③エピタキシャル成長直前のHCl気相エッチング工程における汚染（HClガス中の不純物：n型汚染）、④SiCコート・グラファイト・サセプタ（加熱治具）からのP型汚染、などがあり、これらの汚染の影響を極力防止することによって、ドナー不純物濃度が $\sim 10^{12}$ atoms/cm³ オーダの高純度エピタキシャル成長が可能であることを示した。また、この高純度エピタキシャル成長技術を適用して、Asドナー濃度が約 2×10^{13} atoms/cm³の低濃度に及ぶ低不純物濃度（高抵抗率）のドーピング制御が可能であることを示した。

次いで、上記成長層中の酸素、炭素含有量、エピタキシャル層中に接合を形成して作った高耐圧ダイオードの電気的特性などについて調べた。また、このエピタキシャル成長技術を適用して、実際に、ベース・コレクタ耐圧が1,600Vクラスのパワー・トランジスタを試作、評価した。その結果、エピタキシャル層中の酸素含有量は $1 \sim 3 \times 10^{16}$ atoms/cm³、炭素含有量は 1×10^{16} atoms/cm³以下であり、通常のCZ結晶より少ないこと、高純度エピタキシャル層は、逆耐圧2,000V以上、少数キャリア・ライフタイム数10 μ s以上を必要とする高耐圧半導体素子に適用可能であることなどが分かった。また、高純度・高抵抗エピタキシャル層（抵抗率：60 \sim 100 Ω cm、厚さ110 \sim 150 μ m）をn⁺(E)-P(B)- ν (C)-n⁺(C)構造トランジスタの ν コレクタ層に適用して、ベース・コレクタ耐圧（ BV_{CBO} ）1,600V以上、コレクタ電流（ I_C ）2.5 Aクラスの高耐圧パワー・トランジスタを製作できること、この場合、コレクタ層である ν エピタキシャル層

と n^+ 基板との境界にエピタキシャル成長で n 型バッファ層（厚さ：約 $25\mu\text{m}$ ，ドナー濃度 $10^{15}\sim 10^{16}\text{atoms}/\text{cm}^3$ ）を設けることによって， $p-n^+$ 層界面のミスフィット転位に起因すると思われるソフトな BV_{CBO} 波形の発生を防止できることなどを明らかにした。

第3章では，成長ロット間のエピタキシャル膜厚及び抵抗率の再現精度向上を目的として，“エピタキシャル供給ガス濃度のインプロセス・モニタと成長の高精度自動制御”について検討した。先ず，反応炉に供給する Si 原料ガス（ SiCl_4 または SiHCl_3 ）濃度については，赤外分光々度計を用いてインプロセス・モニタできること，及び，その成長ロット間の主な変動要因は，蒸発器内の Si 原料の蒸発熱による液温の低下であることを示した。そして，赤外分光々度計をモニタとして使用し，反応炉に供給する Si 原料ガス濃度をインプロセス自動制御することによって，成長ロット間の膜厚ばらつきを少なく $\pm 2\%$ まで小さくできることを示した。

不純物ドーピングガス（ PH_3 あるいは B_2H_6 ）濃度については，炎光々度計（FPD：Flame Photometric Detector）を用いてインプロセス・モニタできることを示した。この炎光々度計をモニタとして使用したインプロセス自動制御系により，およそ $1\times 10^{14}\sim 1\times 10^{17}\text{atoms}/\text{m}^3$ の範囲のエピタキシャル層中のドナー及びアクセプタ不純物濃度を長期間にわたって再現性よく制御できることを実証した。また，このインプロセス自動制御系におけるドーピング時間応答特性の特定数は， B_2H_6 ドーピングの方が PH_3 ドーピングの場合より長いこと，反応ガス中の PH_3 ガス濃度と成長層のドナー濃度との間には比例関係が成立つが， B_2H_6 の場合は同様な比例関係が成立たず，特にアクセプタ濃度がおよそ $10^{15}\text{atoms}/\text{cm}^3$ 以下の低濃度レベルではドーピング効率が急激に低下することなどについても述べた。

第4章“Epi 成長炉内反応ガス状態の in-situ 計測と成長反応機構”では，高周波加熱方式の横型反応炉を使用したエピタキシャル成長において，成長炉内ガスをキャピラリで炉外に抽出し，赤外分光分析計もしくは四重極質量分析計で濃度を in-situ 計測することによって，炉内の反応ガス状態と成長反応機構について調べた。成長反応中のエピタキシャル炉内には，原料ガスである SiCl_4 の他に， SiHCl_3 ， SiH_2Cl_2 ， SiCl_2 ， HCl が反応ガス種として観測される。 SiCl_4 原料ガスについては，成長条件によって異なるが，例えば，基板表面からおよそ 10mm 前後の高さの範囲にその濃度が基板表面に向かって減少している拡散境界領域があり，その上方に一定濃度領域がある。 Si を含む他のガス種の高さ方向の濃度分布は，いずれも基板表面からある高さの位置にその極大値を持つ。基板表面近傍では全ての Si を含む塩化物ガス種が基板表面に向かう物質移動を示す濃度勾配を持っていることから，これら全ての Si 塩化物ガスが基板表面の成長反応に寄与しているものと考えられる。ただし，各 Si 塩化物ガス種の表面成長反応への寄与の度合は，反応炉内の場所や成長条件によって異なる。 SiCl_4 の分解がより進行する条件ほど，すなわち，ガス流速が小さく，基板表面温度が高く，ガス流の下流側ほど，熱平衡計算から予測される SiCl_2 ，や SiHCl_3 などのガス種の成長反応への寄与の度合が大きくなる。

第5章“縦型Epi成長炉における反応ガス状態と原料ガス補充法による高精度・均一SiEpi成長”では、量産機として広く使用されている縦型エピタキシャル成長装置を用いて、Si基板ウェハ内及び成長ロット内の膜厚均一性がいずれも $\pm 1\%$ 以下とできるように、そのための基礎技術を検討した結果をまとめた。先ず、 SiH_4 ガスを用いたガス流トレーサ法と四重極質量分析器による炉内ガス濃度のin-situ計測法によって、エピタキシャル炉内のガス流状態とガス濃度状態を調べた。次に、これらの知見を参考にして、従来の主原料ガス供給ノズルの他に設置した複数の補充ガスノズルによって、直接反応炉内のガス濃度状態を調節制御する「原料ガス補充法」による均一成長法を提案、装置を試作し、検討した。

縦型反応炉内のガス流状態は、中央の主ノズルからサセプタの外周に向かう横方向噴出流とそれらがベルジャ壁に衝突して生ずる外周部の渦流やサセプタの中央方向へ戻るガス流及びサセプタからの加熱による対流などがからみ合った複雑なガス流となっている。サセプタ表面付近のガス濃度状態は非常に複雑で、中央ノズルからの6つの噴出流の方向に濃度の極大値をもち、サセプタ外周部ほど高濃度となっている。特にサセプタ外周部では6つのガス噴出方向のそれぞれの中間位置にも濃度の極大値がある。

補充ガスノズルによりその付近の成長速度（膜厚）を局部的に増やすことができる。ガス補充による成長速度（膜厚）の増加の分布（補充分布）の形状は正規分布で近似でき、基本的には、その分布の高さは補充ガスの濃度を、分布の幅はノズルの高さを、分布のピーク位置はノズルの位置をそれぞれ変えることによって調節することができる。これらの結果から、複数（3本）の補充ノズルによる重ね合わせ効果を用いて、サセプタ半径方向の膜厚分布を均一化するための次の様な制御手順を明らかにした。すなわち、①分布を均一化するために必要な最適補充分布を計算で求める、②最適補充分布を実現するための補充ガス条件を予め求めた検量線から求める。③この補充ガス条件でエピタキシャル成長する。④成長後の膜厚分布を測って実際の補充分布を検出し、補充ガス条件を修正しつつ成長を繰返す。このような原料ガス補充法により、ウェハ内、ロット内膜厚均一性がいずれも $\pm 1\%$ 以下の高精度成長が可能であることを実証した。

審 査 結 果 の 要 旨

本論文は、シリコン単結晶膜の気相エピタキシャル成長を高精度・高品質化するための研究成果をまとめたものである。シリコンは現在の半導体工業を支える殆どすべてと言ってよい材料であるが、薄い結晶膜を基盤結晶上に育てるエピタキシャル成長技術は近年漸く工業生産に取り入れられた新技術であり、不純物密度は $10^{10} \sim 10^{12} / \text{cm}^3$ 程度まで、厚さは1ミクロン以下までの充分な再現性と均一性が求められている。本論文は、その実現を目的として行った基礎的研究、及びその結果を応用して得た成果をまとめたもので、全編6章よりなる。

第1章は緒論、第2章は、従来行われてきたエピタキシャル成長の過程で混入してくる不純物を分析追求して原料塩化物中の濃縮不純物の影響、最初の表面洗滌のときの汚染や裏面からの蒸発などの原因を確認し、これらを極力防止することにより、不純物導入量を $10^{13} / \text{cm}^3$ まで制御可能であること、さらに、このようなエピタキシャル成長層は酸素 $1 \sim 3 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 、炭素 $1 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 程度の含有量となることを確認して、引き上げ法による結晶よりよいことを確かめ得た成果等をまとめたものである。またここで、高耐圧トランジスタの作成に緩和層を導入し界面を高電解領域から外し、優れたデバイスを作っていることも評価できる成果である。

第3章では、不純物を化合物として送り込み所定添加密度のシリコン結晶を育成する過程で、導入ガスを炎光分光分析することによって、2～3%程度の精度で再現性の高い生産が行えることを示しており、これも優れた成果である。

第4章では、赤外分光分析と四重極質量分析を利用し、従来、追求された色々な測定を行って、ほぼ従来通りの結果を得たが、まだ反応機構を明確にするには至っていないと結論している。

第5章では、縦型反応炉内のガスの流れの測定と、同時に成長したエピタキシャル成長結晶の厚み測定との結果を結びつけて論じ、均一厚みの成長を行うための補正を行っている。すなわち、ガス供給の不足しているところには別に設けたノズルから原料を補給して厚みを補正しほぼ所定の数%程度まで不均一性を減少させることに成功した。これでも不十分なときには更にこの手法を繰り返せばよいとしている。第6章は結論である。

以上要するに本論文は、新しく工業応用を開始したシリコンエピタキシャル結晶成長法を、新手法を導入し、解析を行った結果と併用することによって工業化に成功させた基礎を述べたもので、半導体工学・プロセス工学に大きな成果と評価できる。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。